

Searching PAJ

第1頁, 共2頁

Cite No. 3.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-330624

(43)Date of publication of application : 13.12.1996

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
 C30B 29/04
 C30B 29/22
 C30B 29/38
 C30B 31/06
 C30B 31/20
 H01L 21/314
 // F21K 7/00
 H05B 33/14
 H05B 33/22

(21)Application number : 07-137057

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 02.06.1995

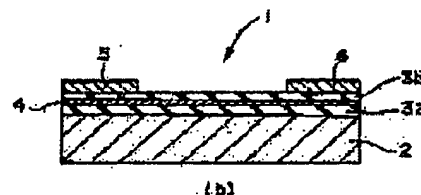
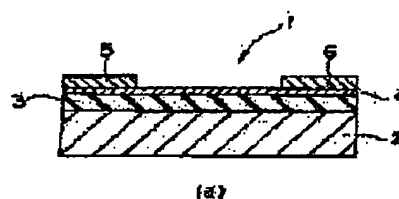
(72)Inventor : NISHIMURA KOZO
 KOBASHI KOJI

(54) LIGHT-EMITTING DIAMOND ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a light-emitting diamond element which can improve a light-emitting strength by heightening an activating ratio of a carrier.

CONSTITUTION: The present light-emitting diamond element has an insulating diamond layer 3 consisting of a natural diamond and an upper surface of which is formed on a substrate 2 to become a (100) surface, a doped layer 4 formed on the surface or under a surface layer of this insulating diamond layer, boron concentration of which is not less than 10^{19}cm^{-3} and thickness of which is not exceeding 300\AA ; and electrodes 5 and 6 impressing a current on this doped layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-330624

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	A
C 3 0 B 29/04		7202-4G	C 3 0 B 29/04	V
		7202-4G	29/22	Z
		7202-4G	29/38	B
		7202-4G	31/06	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-137057

(22) 出願日 平成7年(1995)6月2日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨海町1丁目3番18号

(72) 発明者 西村 耕造

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 小橋 宏司

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

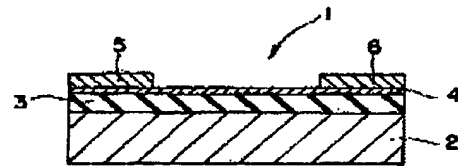
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド発光素子

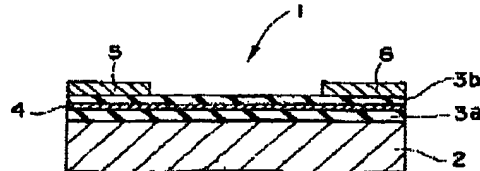
(57) 【要約】

【目的】 キャリアの活性化率を上昇させて、発光強度を向上させることができるダイヤモンド発光素子を提供する。

【構成】 天然ダイヤモンドからなり、その上面が(100)面となる基板2上に形成されたダイヤモンド絶縁層3と、このダイヤモンド絶縁層の表面又は表層下に形成されボロン濃度が 10^{18} cm^{-3} 以上厚さが300Å以下のドーピング層4と、このドーピング層に電流を印加する電極5及び6とを有する。



(a)



(b)

(2)

特開平8-330624

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成されたダイヤモンド絶縁層と、このダイヤモンド絶縁層の表面又は表層下に形成されボロン濃度が 10^{19} cm^{-3} 以上厚さが300Å以下のドーピング層と、このドーピング層に電流を印加する第1及び第2の電極とを有することを特徴とするダイヤモンド発光素子。

【請求項2】 前記第1及び第2電極の間に設けられ、厚さが1000Å以下で、酸化珪素、アルミナ、窒化珪素、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム及びSr、Ba、TiO_x ($0 \leq x \leq 1$) からなる群から選択された1種の化合物からなる絶縁膜と、この絶縁膜上に形成された第3電極とを有することを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド発光素子。

【請求項3】 ボロン濃度が 10^{19} cm^{-3} 以上ドーピングされた半導体層が前記第1及び第2電極の下方に形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載のダイヤモンド発光素子。

【請求項4】 前記基板がダイヤモンド、シリコン、炭化珪素、プラチナ又はプラチナシリサイドからなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のダイヤモンド発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学部品、光集積回路、光通信、ディスプレイ及びリソグラフィ等における光源として使用されるダイヤモンド発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 ダイヤモンドは硬度が高く、耐熱性、耐薬品性及び耐放射線性が優れており、電気的に絶縁性が優れている。また、ダイヤモンドはそのバンドギャップが約5.4eVと大きいと共に、ドーピングすることにより半導体化させることができるため、高温半導体として応用が検討されている。更に、ダイヤモンドは紫外線域から可視光域、そして赤外線域と広い領域に亘って透明であるため、光学窓等への応用も検討されている。

【0003】 このように優れた特性を有するダイヤモンドを、プラズマ反応を利用するプラズマCVD法によって、気相から低コストで合成する方法が開発され、1980年代前半に確立されている。また、バルクダイヤモンドと同様に、B等の不純物をドーピングすることによって、ダイヤモンド薄膜を半導体化させることができる。

【0004】 このようなダイヤモンド薄膜の高機能を利用して、超硬工具又はスピーカー振動板等をダイヤモンド薄膜でコーティングしたもの、半導体デバイスのヒートシンク、各種センサ、発光素子、ダイオード又はトランジスタ等の半導体デバイス等が開発されている。

【0005】 図5は従来のダイヤモンド発光素子を示す断面図である。この図5に示すように、ダイヤモンド発

光素子は、単結晶のダイヤモンド基板52の表面にBのドーピング層54が形成され、その上面にT1からなるオーミック電極55及びWからなるショットキー電極56が夫々蒸着及びスパッタリングによって形成されている(第3回 ダイヤモンドシンポジウム(平成元年11月30日、12月1日)、講演集p222、塩見等)。

【0006】 このような構成からなるダイヤモンド発光素子51に対して、数10〜100Vの電圧を順方向に印加すると、W電極56の付近において発光し、530nmでピークとなる発光スペクトルが観測される。このような発光は、薄膜中の電子と正孔(ホール)との再結合によるものであると考えられており、従って発光強度は電子又はホールの密度に依存する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のような発光素子では、発光はするものの、その発光強度が弱く、実用的な発光デバイスを製作することは困難である。通常、Bのドーピング濃度を高くすると、電子又はホールの密度は高くなるが、ダイヤモンドのアクセプタレベルは350meVとなり、Si又はGaAs等の半導体のアクセプタレベル(数10meV)と比べて大きい。このため、アクセプタにホールが捕らえられ、キャリアの活性化率が低下してしまう。実際に、Bを 10^{19} cm^{-3} の濃度でダイヤモンドにドーピングしても、キャリアとして動起するのは 10^{18} cm^{-3} 以下と、全体の1%以下である。

【0008】 本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、キャリアの活性化率を上昇させて、発光強度を向上させることができるダイヤモンド発光素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るダイヤモンド発光素子は、基板上に形成されたダイヤモンド絶縁層と、このダイヤモンド絶縁層の表面又は表層下に形成されボロン濃度が 10^{19} cm^{-3} 以上厚さが300Å以下のドーピング層と、このドーピング層に電流を印加する第1及び第2の電極とを有することを特徴とする。

【0010】 また、前記第1及び第2電極の間に設けられ、厚さが1000Å以下で、酸化珪素、アルミナ、窒化珪素、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム及びSr、Ba、TiO_x ($0 \leq x \leq 1$) からなる群から選択された1種の化合物からなる絶縁膜と、この絶縁膜上に形成された第3電極とを有することが好ましい。

【0011】 更に、ボロン濃度が 10^{19} cm^{-3} 以上ドーピングされた半導体層が前記第1及び第2電極の下方に形成されていることが好ましい。

【0012】 更にまた、前記基板がダイヤモンド、シリコン、炭化珪素、プラチナ又はプラチナシリサイドからなることが好ましい。

【0013】

3

【作用】本願発明者等は、キャリアの活性化率を上昇させて、発光強度を向上させることができるダイヤモンド発光素子を開発すべく、種々の実験研究を行った。その結果、ダイヤモンド絶縁層の表面又は表層下に、Bのドーピング層であるp層を所定の濃度にして形成することにより、上述した目的を達成し得ることを見出した。

【0014】つまり、ダイヤモンド絶縁層の表面又は表層下にp層を形成すると、p層から絶縁層中にキャリアの滲み出し、即ちキャリアの拡散が生じる。これは、p層の高密度にイオン化したBによって、ダイヤモンドの価電子帯が曲げられるからである。このため、絶縁層におけるキャリアの密度が上昇し、電子とホールとの再結合の率が高くなって、素子の発光強度を向上させることができる。

【0015】以下、本発明に係るダイヤモンド発光素子におけるp層の形成方法並びにp層におけるBの濃度及びp層の厚さについて説明する。

【0016】p層の形成方法

p層の形成には、B₂H₆（ジボラン）とH₂、又はB₂H₆とAr、He若しくはNe等の不活性ガスとの混合ガスのプラズマ中において、ダイヤモンド絶縁層を積層した基板を一定時間曝すことにより、Bを一定濃度有するドーピング層をダイヤモンド絶縁層上に形成する。

【0017】この場合の気相合成（CVD）によるp層の形成方法には、熱フィラメントCVD、マイクロ波プラズマCVD及び高周波プラズマCVD等を使用することができる。またCVD以外によるp層の形成方法には、Bのイオンビーム、イオン注入、B蒸発源を使用した分子線蒸着法（MBE：molecular beam epitaxy）、イオンクラスタービーム及びBN（窒化硼素）の固体拡散等の方法も使用することができる。

【0018】なお、p層の形成については、p層と同様の方法により形成することができ、またイオン注入して形成することもできる。このp層は、オーミック電極を形成するために必要なものであるが、このp層を形成せずに電極を形成した後、熱処理を施してオーミック電極を形成してもよい。この場合の条件として、600℃の温度で30分間の熱処理を施すことにより、素子に形成された電極をオーミック電極とすることができる。

【0019】p層におけるBの濃度： 10^{18} cm⁻³以上
ダイヤモンドにBをドーピングすると、B原子からホールが放出され、アクセプタ及びホールがダイヤモンドの内部に形成される。このようなBがp層において高濃度にドーピングされると、Bの原子間の距離が短くなる。このため、ダイヤモンド絶縁層にp層が形成された素子の電極間に電圧が印加されると、ホールがホッピングにより移動するようになる。ダイヤモンド絶縁層の内部がこのような状態になると、ドーピングしたBの活性化率が略100%となり、前記素子は強度が高い発光をす

(3)

特開平8-330624

4

る。
【0020】しかし、Bの濃度が 10^{19} cm⁻³未満であると、前記活性化率を100%とすることができない。従って、p層におけるBの濃度は 10^{18} cm⁻³以上とする。

【0021】p層の厚さ：100乃至300Å

p層の厚さを100Å未満とすると、p層における抵抗値が大きくなり、素子の第1及び第2電極（ソース・ドレイン電極）間に大きな電流を通過させることができなくなる。このため、同一の印加電圧では発光強度が小さくなってしまふ。一方、p層の厚さを300Åを超えて厚くすると、価電子帯の曲がりの効果が小さくなり、キャリアの活性化率が小さくなる。このため、第1及び第2電極間の電流及び発光強度が小さくなってしまふ。従って、p層の厚さは100乃至300Åとする。

【0022】なお、ダイヤモンド絶縁層内部におけるp層の形成位置については、特に限定する必要はなく、また絶縁層におけるBの濃度に関しては、Bを意図的にドーピングしないで製作した程度、即ち不可避免的な程度の濃度（ 10^{18} cm⁻³）であればよく、p層とダイヤモンド絶縁層との濃度差が大きいほど発光強度が大きい素子を製作することができる。更に、p層はダイヤモンド絶縁層中において一定間隔をあけて、複数の層を形成するものであってもよい。

【0023】次に、発光素子の基板について説明する。発光素子の基板として、天然若しくは高圧合成の単結晶ダイヤモンド、Si、SiC、Pt又はプラチナシリサイド等を使用することができ、特にSi、SiC、Pt及びプラチナシリサイドについては、単結晶又は多結晶のいずれでも使用することができる。また、単結晶を使用する場合において、結晶面はどの面を使用してもよい。

【0024】更に、これらの基板上には、バイアスを印加したマイクロ波プラズマCVD法によって、粒子の配向を描いた高配向のダイヤモンド薄膜を形成することができ、この薄膜を絶縁層とすることもできる。なお、プラチナ等の金属基板を使用する場合には、基板において光が反射するため、活性層からの発光強度をより一層向上させることができる。

【0025】次に、発光素子の電極として、第1及び第2電極に加え第3電極を形成する場合について説明する。

【0026】ダイヤモンド絶縁層の上面に第1電極及び第2電極を一定距離離隔させて形成し、その間に第3電極を形成する。このように第3電極が形成された素子において、第1及び第2電極間に一定の電圧を印加すると共に、第3電極にも電圧を印加すると、第3電極に印加された電圧の大きさによって発光強度を変化させることができる。これは、第3電極の下方に広がった空乏層が印加電圧により変化するからである。このため、ダイ

(4)

特開平8-330624

5

モンド絶縁層におけるホールの濃度変化と共にキャリアの再結合率が変化し、発光強度を変動させることができる。

【0027】また、第3電極とダイヤモンド絶縁層との間に絶縁膜を形成することもでき、このような絶縁膜を形成する場合において、特に負の電圧を印加すると、正の電荷を有するホールを第3電極の下方に集めることができ、ホールの濃度を高くすることができる。このため、素子の発光強度をより一層向上させることができる。

【0028】なお、前記絶縁膜は、比抵抗の値が約 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有する絶縁体であればよい。特に、厚さが 1000 \AA 以下である酸化珪素、アルミナ、窒化珪素、チタン酸ストロンチウム又はチタン酸バリウム等であることが好ましい。

【0029】また、高周波を使用して発光強度を変動する場合において、前記絶縁膜の誘電率は小さい方がよいが、前記絶縁膜とダイヤモンド絶縁層との界面準位は小さくなるような形成条件及び絶縁膜とする必要がある。一方、低周波で動作する素子の場合において、前記絶縁膜の誘電率は大きい方がよい。誘電率が大きいと、前記絶縁膜における電界を小さくすることができ、この絶縁膜の下方のダイヤモンド絶縁層において有効に電界を生じさせ、発光強度の変動を大きくすることができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例について、添付の図面を参照して具体的に説明する。

【0031】第1実施例

図1は、本発明の実施例に係るダイヤモンド発光素子の1例を示す断面図であり、(a)はp層を絶縁層の表面に形成したものの断面図であり、(b)はp層を絶縁層の表面下に形成したものの断面図である。この図1

(a)に示すように、ダイヤモンド発光素子1において、先ず天然ダイヤモンドからなり、その上面が(100)面となる基板2の表面に、マイクロ波プラズマCVD法を使用して、その厚さが $0.5 \mu\text{m}$ のダイヤモンド絶縁層3を形成した。そして、この基板を B_2H_6 及び H_2 の混合ガスのプラズマ中に一定時間曝して、絶縁層3の表面にBのドーピング層であるp層4を形成した。なお、 B_2H_6 の濃度は 5 ppm とした。また、SIMS分析によりp層4のドーピング濃度を分析すると、その濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、またその厚さは 100 \AA であった。そして、このp層4の上面に、スパッタリングを使用して電極5及6を形成した。このときの電極5と電極6との距離を $3.5 \mu\text{m}$ とした。

【0032】このような構成からなる素子1の電極5と電極6との間に $0 \sim 5 \text{ V}$ の直流電圧を印加した。これにより、明瞭な発光が観測され、電圧に比例して発光強度が増加し、このときの発光強度の最大値は 0.5 cd であった。また、波長 $150 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の範囲で

6

分光したところ、 5.35 、 5.3 、 5.27 、 5.21 、 5.11 及び 4.95 eV 付近において明瞭なピークが見られ、紫外線発光が観測された。

【0033】第2実施例

図2は、本発明の実施例に係るダイヤモンド発光素子の1例を示す断面図である。上述した第1実施例と同様の条件で、天然ダイヤモンド基板12の表面にダイヤモンド絶縁層13a及びp層14を順に積層し、p層14の上面に厚さが約 300 \AA のダイヤモンド絶縁層13bを積層した。その後、基板上面部の両端に夫々p⁺層18及び19をイオン注入により形成した。そして、p⁺層18及び19が形成されていない絶縁層13bの上面に、プラズマCVDにより、厚さが約 250 \AA の SiO_2 の絶縁膜20を形成した。その後、p⁺層18及び19並びに絶縁膜20の上面に夫々Wの電極15、16及び17を形成した。なお、これらの電極の厚さは 1000 \AA であり、電極15と電極16との距離を $3.5 \mu\text{m}$ とした。以下電極15、16及び17のように配置された電極を夫々第1電極、第2電極及び第3電極として説明する。

【0034】このような構成からなる素子11の第1電極15と第2電極16との間に 5 V の電圧を印加し、更に第3電極17に 10 kHz 、実効値 0.7 V の交流電圧を印加した。これにより、 10 kHz に変調された発光が観測され、このときの発光強度は 0.8 cd であった。

【0035】第3実施例

本実施例は、第2実施例の天然ダイヤモンド基板の代わりに、上面が(100)面の SiC 基板を使用した。そして、この SiC 基板の上に、マイクロ波プラズマCVD法を使用して、(100)面に配向した平滑な高配向絶縁性ダイヤモンド膜を、その厚さが約 $20 \mu\text{m}$ となるように形成した。この場合に、p層を高配向絶縁性ダイヤモンド膜の途中で形成した。その後、上述の第2実施例と同様にイオン注入により一対のp⁺層を形成し、p⁺層が形成されなかった部分に厚さが 500 \AA の絶縁層を形成した。このp⁺層の上面に上述した第1実施例と同様にスパッタリングを使用して第1及び第2電極を形成し、絶縁層の上に第3電極を形成した。

【0036】このような構成からなる素子に、上述した第2実施例と同様の条件により、第1、第2及び第3電極に電圧を印加した。これにより、発光が観測され、このときの発光強度は 0.6 cd であった。

【0037】第4実施例

Piからなり、その上面が(111)面となる基板を使用して、その他の条件は上述した第3実施例と同様の素子を製作した。この素子に上述した第2実施例と同様の条件により、第1、第2及び第3電極に電圧を印加した。これにより、発光が観測され、このときの発光強度は 1.2 cd であった。

(5)

特開平8-330624

7

8

【0038】第5実施例

図3及び4は本発明の実施例に係るダイヤモンド発光素子の1例を示す断面図である。この図3及び4に示す発光素子は、電極35及び電極36との間に形成された絶縁層33b及び33cの形成以外、上述した第1実施例に係る発光素子と同様の方法及び条件により製作したものである。即ち、図3に示す絶縁層33bの上面は凹面形状とし、一方図4に示す絶縁層33cの上面は凸面形状とした。このように素子の発光部における絶縁層の表面形状を凹凸形状とすることにより、光を発散させたり、集光させたりすることができる。特に、絶縁層の表面形状が凸状の発光素子をアレイ状に配列し、蛍光板をその前面に配置することにより、ディスプレイ等に応用することができる。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ダイヤモンド絶縁層の表面又は裏面にBのドーピング層を所定の濃度にして形成することにより、キャリアの活性化率を上昇させて、発光強度を向上させることができ、また紫外線発光もできるダイヤモンド発光素子を製造することができる。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例に係るダイヤモンド発光素子の1例を示す断面図である。

【図2】 本発明の実施例に係るダイヤモンド発光素子の1例を示す断面図である。

【図3】 本発明の実施例に係るダイヤモンド発光素子の1例を示す断面図である。

【図4】 本発明の実施例に係るダイヤモンド発光素子の1例を示す断面図である。

10 【図5】 従来のダイヤモンド発光素子を示す断面図である。

【符号の説明】

1, 11, 51; ダイヤモンド発光素子

2, 12, 32, 52; 基板

3, 3a, 3b, 13a, 13b, 33a, 33b, 33c; ダイヤモンド絶縁層

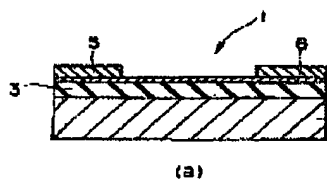
4, 14, 34, 54; p層

5, 6, 15, 16, 17, 35, 36, 55, 56; 電極

18, 19, 38, 39; p'層

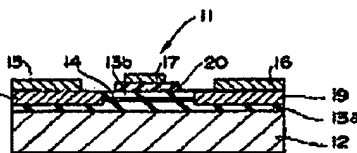
* 20; 絶縁膜

【図1】



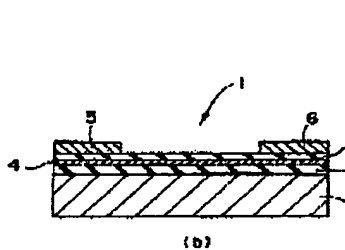
(a)

【図2】

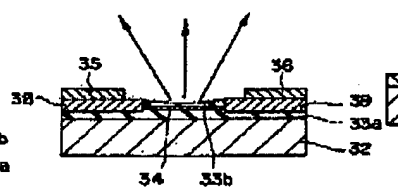


【図3】

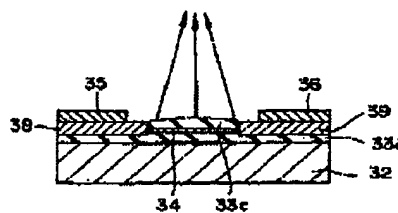
【図5】



(b)



【図4】



(6)

特開平 8-330624

フロントページの続き

(51)Int.Cl.^a

C 3 0 B 31/20

H 0 1 L 21/314

// F 2 1 K 7/00

H 0 5 B 33/14

33/22

識別記号

序内整理番号

7202-4G

F I

C 3 0 B 31/20

H 0 1 L 21/314

F 2 1 K 7/00

H 0 5 B 33/14

33/22

技術表示箇所

A

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.